

イミノニトロキシドラジカル-クラウンエーテル超分子カチオンを含む結晶の作製と物性

(広島大院先進理工¹・広島大キラル国際研究拠点²・広島大先進セ³・広島大キラルノット超物質拠点⁴・JST さきがけ⁵) ○宮武 理沙¹・藤林 将¹・加藤 智佐都¹・Cosquer Goulven^{1,2}・井上 克也^{1,2,3,4}・西原 禎文^{1,2,3,5}

Preparation and physical properties of crystals containing supramolecular cations constructed by iminonitroxide radical and crown-ether (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering*; ²*CResCent*; ³*IAMR*; ⁴*SKCM*², *Hiroshima Univ.*, ⁵*PRESTO, JST*) ○Risa Miyatake,¹ Masaru Fujibayashi,¹ Chisato Kato,¹ Goulven Cosquer,^{1,2} Katsuya Inoue,^{1,2,3,4} Sadafumi Nishihara^{1,2,3,5}

In a previous study, ferroelectric crystal, which consists of $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ and supramolecular cations based on *m*-fluoroanilinium ion (*m*-FAni⁺) and dibenzo 18-crown 6, was reported.¹⁾ Below room temperature, molecular polarization of *m*-FAni⁺ can be reversed (Fig. 1). From this point, we focused on iminonitroxide radicals to establish novel physical properties by combing electric and magnetic properties. In this work, we selected iminonitroxide radical with aniline moiety at para position (IN)²⁾ and single crystal with supramolecular cation consisting of crown ether and protonated IN were prepared.

Keywords : *Supramolecular cations; Radicals; Magnetism*

これまで、クラウンエーテル及び有機カチオンからなる超分子カチオンと、 $S=1/2$ スピンを有する $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ から構成される単結晶を用いて、電気・磁気的機能の開拓を目指した研究が進められてきた。例えば、中村、芥川らは、分子分極を有する *m*-fluoroanilinium カチオン (*m*-FAni⁺) と dibenzo[18]crown-6、 $[\text{Ni}(\text{dmit})_2]^-$ を組み合わせた結晶が、*m*-FAni⁺の動的な回転運動 (flip-flop 運動) によって強誘電性を発現することを報告している¹⁾ (図1)。

本研究では、分子分極を有する非対称ラジカルカチオンを結晶内に組み込むことで、flip-flop 運動に起因した特異な誘電物性とラジカル由来の磁気物性の発現を目指した。具体的には、イミノニトロキシドラジカル誘導体 (図2、以降 IN とする) に着目した²⁾。プロトン化した IN と [18]crown-6 からなる超分子カチオンを用いて単結晶作製を行ったところ、パッキング構造の異なる2種類の結晶多形が得られた。当日は、得られた結晶の構造と物性評価の結果について議論する。

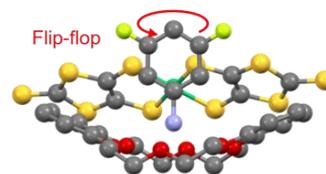


図1. *m*-FAni⁺における flip-flop 運動の模式図。

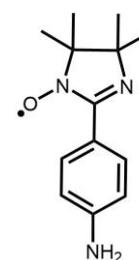


図2. IN 構造図。

1) T. Akutagawa, T. Nakamura, *et al.*, *Nat. Mater.*, **2009**, 8, 342-347.

2) T. Kálai, *et al.*, *Synthesis*, **1997**, 9, 1049-1055.